

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-058872

(43)Date of publication of application : 06.03.2001

Int.Cl.

C04B 35/49
H01L 41/187

(1)Application number : 11-232290

(71)Applicant : TOKIN CORP

(2)Date of filing : 19.08.1999

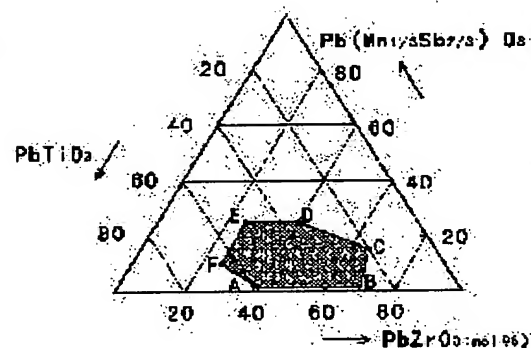
(72)Inventor : SATO KAORU

1) PIEZOELECTRIC CERAMICS MATERIAL

a) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric ceramics material capable of being sintered at a low temperature ($\leq 1,000^{\circ}\text{C}$) where evaporation of PbO can be avoided and capable of being produced at a reduced cost.

SOLUTION: This piezoelectric ceramics material contains a mixture having a composition located inside a region surrounded by a hexagon ABCDEF (GHIJKL) in a ternary composition diagram of PbTiO_3 , PbZrO_3 , and $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ as principal ingredients and a certain quantity added of an oxide such as MoO_3 or V_2O_5 as a subsidiary ingredient.



GAL STATUS

ate of request for examination]

ate of sending the examiner's decision of rejection]

ind of final disposal of application other than the
aminer's decision of rejection or application converted
gistration]

ate of final disposal for application]

atent number]

ate of registration]

umber of appeal against examiner's decision of
jection]ate of requesting appeal against examiner's decision of
jection]

ate of extinction of right]

OTICES.*

an Patent Office is not responsible for any
ages caused by the use of this translation.

his document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

*** shows the word which can not be translated.

the drawings, any words are not translated.

AIMS

aim(s)]

aim 1] It is the oxide piezoelectric-ceramics ingredient which uses PbTiO_3 , PbZrO_3 , and $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ as a principal component. The presentation on the three-component-system composition diagram of PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ A (59-mol% and 40-mol% and one-mol%) and B (29-mol% --) 70-mol% and one-mol%, C (20-mol% and 65-mol% and 15-mol%), D (35-mol% and 40-mol% and 25-mol%) and E (50-mol% --) It is within the limits of the hexagon ABCDEF surrounded by F (65-mol% and 25-mol% and ten-mol%) (the line top which connects A, B, C, D, E, and F each point is included) 25-mol% 25-mol%. As an accessory constituent at least one sort among M acid salts (MOx : V 2O_5 , La_2O_3 , Bi_2O_3 , ZnO , CuO , PbO , WO_3), and MoO_3 -- containing -- said principal component weight -- receiving -- 10 in all -- less than [wt%] (0 is not included) -- the piezoelectric-ceramics ingredient characterized by containing.

aim 2] It is the oxide piezoelectric-ceramics ingredient which uses PbTiO_3 , PbZrO_3 , and $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ as a principal component. The presentation on the three-component-system composition diagram of PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ G (54-mol% and 45-mol% and one-mol%) and H (37-mol% --) 62-mol% and one-mol%, I (20-mol% and 50-mol% and 30-mol%), J (25-mol% and 30-mol% and 45-mol%) and K (40-mol% --) It is within the limits of the hexagon GHIJKL surrounded by L (55-mol% and 25-mol% and 20-mol%) (the line top which connects G, H, I, J, K, and L each point is included) 45-mol% 15-mol%. As an accessory constituent at least one sort among M acid salts (MOx : V 2O_5 , La_2O_3 , Bi_2O_3 , ZnO , CuO , PbO , WO_3), and MoO_3 -- containing -- said principal component weight -- receiving -- 10 in all -- less than [wt%] (0 is not included) -- the piezoelectric-ceramics ingredient characterized by containing.

translation done.]

NOTICES *

The Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

*** shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

TAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[01]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the piezoelectric-ceramics ingredient used for piezoelectric-ceramics manufactures, such as various ultrasonic vibrators, a ceramic filter, the piezo-electric sounding body, and an electrostrictive actuator, about a piezoelectric-ceramics ingredient.

[02]

[Description of the Prior Art] In recent years, as a piezoelectric-ceramics ingredient, the electrostrictive ceramics (it abbreviates to PZT system electrostrictive ceramics hereafter) which contains PbTiO_3 and PbZrO_3 as a principal component is used general-purpose. Generally, the sintering temperature which that manufacture takes at this kind of electrostrictive ceramics is about 1260 degrees C in binary system, and sintering temperature has become low nearly 1000 degrees C somewhat in the multicomponent system PZT system electrostrictive ceramics which made compound perovskites dissolve as the third fourth component further for a property improvement.

[03]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, in the sintering course of PZT system electrostrictive ceramics, it is known that evaporation of PbO which is one of the principal components will increase from nearly 1000 degrees C or more, and, therefore there is a problem that a lot of PbO evaporation takes place, in the above-mentioned temperature field. PbO evaporates, when causing a presentation gap of a sintered compact and causing dispersion in a property, and degradation, the lead component which evaporated causes environmental pollution.

[04] Then, on manufacture of PZT system electrostrictive ceramics, it has become very important to control evaporation of PbO and, for that, it is desirable to make sintering temperature into 1000 degrees C or less. It is expected that palladium will be reduced in the configuration of an internal electrode, and it can increase a silver ratio if sintering temperature can be fallen in the case of the laminating mold piezoelectric device really manufactured by baking, and becomes advantageous in respect of a manufacturing cost when lowering of sintering temperature is useful also in respect of energy saving. Thus, it is useful to reduce the sintering temperature of a piezoelectric-ceramics ingredient also at the point which embodies energy saving, while it is advantageous in respect of a manufacturing cost.

[05] However, in the case of the conventional PZT system electrostrictive ceramics mentioned above, there are the following problems. That is, generally, since sintering temperature is usually 1200 degrees C or more, evaporation of PbO is caused or there is a problem from which it becomes difficult to reduce a manufacturing cost.

[06] Therefore, it was made that this invention should solve such a trouble, and the technical technical problem is to provide the piezoelectric-ceramics ingredient which reduced the manufacturing cost while being able to sinter it at the low temperature (1000 degrees C or less) which can avoid evaporation of PbO .

[07]

[Means for Solving the Problem] A kind or by making two or more sorts dissolve, by binary system, an improvement of dielectric characteristics which were not obtained and a piezo-electric property is made by PbTiO_3 - PbZrO_3 , and it is presented with multicomponent PZT system electrostrictive ceramics by practical use in compound perovskites.

TiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mn}1/3\text{Sb}2/3)\text{O}_3$ system electrostrictive ceramics and PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mn}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}_3$ system electrostrictive ceramics are making $\text{Pb}(\text{Mn}1/3\text{Sb}2/3)\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Mn}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}_3$ dissolve, and thousands of hundreds to] mechanical quality factors and high dielectric characteristics, and a piezo-electric property are acquired.

[08] Namely, this invention is an oxide piezoelectric-ceramics ingredient which uses PbTiO_3 , PbZrO_3 , and $\text{Pb}(\text{Mn}1/3\text{Sb}2/3)\text{O}_3$ as a principal component. The presentation on the three-component-system composition diagram of TiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mn}1/3\text{Sb}2/3)\text{O}_3$ A (59-mol% and 40-mol% and one-mol%) and B (29-mol% --) 70-mol% and one-mol%, C (20-mol% and 65-mol% and 15-mol%), D (35-mol% and 40-mol% and 25-mol%) and E (50-mol% --) It

within the limits of the hexagon ABCDEF surrounded by F (65-mol% and 25-mol% and ten-mol%) (the line top which connects A, B, C, D, E, and F each point is included) 25-mol% 25-mol%. As an accessory constituent at least one among M acid ghosts (MOx:V 2O_5 , La_2O_3 , Bi_2O_3 , ZnO , CuO , PbO , WO_3), and MoO_3 -- containing -- said principal component weight -- receiving -- 10 in all -- less than [wt%] (0 is not included) -- it is the contained piezoelectric-ceramics ingredient.

[09] Moreover, this invention is an oxide piezoelectric-ceramics ingredient which uses PbTiO_3 , PbZrO_3 , and $\text{Pb(Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ as a principal component. The presentation on the three-component-system composition diagram of TiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb(Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ G (54-mol% and 45-mol% and one-mol%) and H (37-mol% --) 62-mol% and 3-mol%, I (20-mol% and 50-mol% and 30-mol%), J (25-mol% and 30-mol% and 45-mol%) and K (40-mol% --) It is within the limits of the hexagon GHIJKL surrounded by L (55-mol% and 25-mol% and 20-mol%) (the line top which connects G, H, I, J, K, and L each point is included) 45-mol% 15-mol%. As an accessory constituent at least one sort among M acid ghosts (MOx:V 2O_5 , La_2O_3 , Bi_2O_3 , ZnO , CuO , PbO , WO_3), and MoO_3 -- containing -- said principal component weight -- receiving -- 10 in all -- less than [wt%] (0 is not included) -- it is the contained piezoelectric-ceramics ingredient.

[10] In this invention, in PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb(Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ system or PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb(Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system, as an accessory constituent Sintering temperature can be fallen to 1000 degrees C or less by adding a kind and amount of WO_3 [one in all quantum] at least among V_2O_5 , La_2O_3 , Bi_2O_3 , and ZnO , CuO , PbO and WO_3 .

[11] [Embodiment of the Invention] Below, the gestalt of implementation of invention of this invention is explained, referring to a drawing.

[12] Drawing 1 is drawing showing the presentation range by the gestalt of operation of the 1st of this invention.

[13] The presentation range of a principal component is expressed on the three-component-system composition diagram of PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb(Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$. A (59-mol% and 40-mol% and one-mol%) and B (29-mol% --) 70-mol% and one-mol%, C (20-mol% and 65-mol% and 15-mol%), It is within the limits of the hexagon ABCDEF surrounded by D (35-mol% and 40-mol% and 25-mol%), E (50-mol% and 25-mol% and 25-mol%), and F (65-mol% and 25-mol% and ten-mol%) (the line top which connects A, B, C, D, E, and F each point is included).

[14] The following explains the piezoelectric-ceramics ingredient of this invention based on a concrete example (the example of a comparison is included) including the manufacture process.

[15] As a raw material of a principal component and an accessory constituent, PbO , TiO_2 , ZrO_2 , MnCO_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , La_2O_3 , Bi_2O_3 , and ZnO , CuO and WO_3 were prepared so that it might become a predetermined presentation, respectively, and with the zirconia ball, such raw material powder was put in into the acrylic pot, and tried out wet blending to the beginning for 20 hours.

[16] Next, after performing **** for such mixed powder in alumina ***** after dehydration desiccation, wet blending of each ***** was carried out with the zirconia ball in an acrylic pot for 15 hours.

[17] Then, the binder was mixed to the **** pulverized powder obtained by carrying out dehydration desiccation, it is pressurized, and it fabricated in the diameter of 15mm, and thickness of 3mm. After calcinating this Plastic solid at 1000 degrees C - 1050 degrees C for 2 hours and processing each sintered compact into the thickness of 1mm, the silver paste was applied to both sides and it considered as the sample by being burned at 450 degrees C and forming an electrode.

[18] Thus, polarization processing was carried out for each obtained sample in 100 degrees C, 4kV /, and 15 minutes, and specific-inductive-capacity ϵ_{nr} , the electromechanical coupling coefficient K_p , and the mechanical quality factor Q_m were measured. A measurement result is shown in a table 1 with the presentation of each sample. In addition, a table 1, T.S. is sintering temperature and showed the temperature which is the need and which can most be sintered at low temperature to that the sintered compact consistency ρ becomes three or more 7.5 g/cm.

[19]
table 1]

| 組 成 ²⁾ | | | | 特 性 ³⁾ | | | | 焼結体外観 ⁴⁾ |
|-------------------|----|----|--|-------------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|
| a | b | c | d | T.S. | ε _r | K _p | Q _m | |
| * 64 | 35 | 1 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 910 °C | 350 | 15% | 450 | |
| 59 | 40 | 1 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 900 °C | 430 | 25% | 510 | |
| 44 | 55 | 1 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 900 °C | 1080 | 49% | 500 | |
| 29 | 70 | 1 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 890 °C | 400 | 26% | 520 | |
| * 27 | 72 | 1 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 890 °C | 300 | 19% | 510 | |
| * 70 | 20 | 10 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 880 °C | 580 | 18% | 2210 | |
| 65 | 25 | 10 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 880 °C | 620 | 27% | 2470 | |
| 45 | 45 | 10 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 870 °C | 1110 | 51% | 1100 | |
| 30 | 60 | 10 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 870 °C | 410 | 26% | 3500 | |
| * 20 | 70 | 10 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 870 °C | 330 | 16% | 4750 | |
| * 60 | 25 | 15 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 860 °C | 700 | 24% | 1060 | |
| 55 | 30 | 15 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 850 °C | 750 | 28% | 1110 | |
| 35 | 50 | 15 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 840 °C | 1150 | 47% | 1950 | |
| 20 | 65 | 15 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 840 °C | 410 | 26% | 3920 | |
| * 17 | 68 | 15 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 840 °C | 390 | 25% | 4140 | |
| * 53 | 22 | 25 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 810 °C | 980 | 21% | 360 | |
| 50 | 25 | 25 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 810 °C | 1090 | 28% | 510 | |
| 35 | 40 | 25 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 810 °C | 870 | 27% | 630 | |
| * 32 | 43 | 25 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 800 °C | 750 | 24% | 1070 | |
| * 51 | 45 | 4 | 0 | 1180 °C | 1220 | 59% | 1750 | |
| 51 | 45 | 4 | 1 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 880 °C | 1250 | 58% | 1400 | |
| 51 | 45 | 4 | 2 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 860 °C | 1290 | 57% | 1260 | |
| 51 | 45 | 4 | 5 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 850 °C | 1330 | 57% | 1140 | |
| 51 | 45 | 4 | 8 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 830 °C | 1180 | 55% | 990 | |
| * 51 | 45 | 4 | 10 (60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 820 °C | 1020 | 49% | 800 | 組織不均一 |
| 51 | 45 | 4 | 1 (40V ₂ O ₅ -60MoO ₃) | 870 °C | 1310 | 57% | 1270 | |
| 51 | 45 | 4 | 1 (10La ₂ O ₃ -90MoO ₃) | 890 °C | 1270 | 58% | 1120 | |
| 51 | 45 | 4 | 1 (20Bi ₂ O ₃ -80MoO ₃) | 860 °C | 1300 | 55% | 1060 | |
| 50 | 40 | 10 | 1 (20ZnO-80MoO ₃) | 870 °C | 940 | 41% | 1860 | |
| 50 | 40 | 10 | 2 (30CuO-70MoO ₃) | 860 °C | 950 | 40% | 1690 | |
| 50 | 40 | 10 | 2 (42PbO-8WO ₃ -50MoO ₃) | 850 °C | 910 | 43% | 1740 | |
| 50 | 40 | 10 | 2 (35PbO-5La ₂ O ₃ -60MoO ₃) | 840 °C | 940 | 42% | 1630 | |
| 50 | 40 | 10 | 5 (28PbO-7CuO-65MoO ₃) | 830 °C | 990 | 40% | 1550 | |
| 50 | 40 | 10 | 5 (25Bi ₂ O ₃ -75MoO ₃) | 840 °C | 1000 | 39% | 1410 | |
| * 50 | 40 | 10 | 10 (20Bi ₂ O ₃ -80MoO ₃) | 800 °C | 910 | 31% | 940 | 組織不均一 |

*のついたものは、本発明の請求範囲外。

a、b、cの単位は mol%、dの単位は wt%である。

また、dの()内は、副成分の組成を mol 比で示している。

T.S.は焼結体密度が 7.5g/cm³ 以上となるのに必要な最低の焼結温度。

空欄は、組織が均一で外観上良好なもの。

20] About a piezoelectric-ceramics ingredient, as a reason which limits the presentation range, $\epsilon_{\text{r}} < 400$ of each nple, and $K_p < 25\%$, a property deteriorates, and in this invention, since it is lacking in practicability, the thing of $n < 500$ is excepted from this invention. Moreover, when the addition of an accessory constituent exceeds the generic im of this invention, it becomes uneven, and since it is not desirable, an organization is excluded.

21] The presentation range can be determined by eliminating the sample applicable to such an unsuitable matter, and : sample in which the property deteriorated.

22] An example is shown in drawing 3 about the relation between the sintering temperature of a typical sample, and intered compact consistency. At least 1000 degrees C or less of sufficient sintered compact consistencies were tained.

- 23] Drawing 2 is drawing showing the presentation range by the gestalt of operation of the 2nd of this invention.
- 24] The presentation range of a principal component is expressed on the three-component-system composition diagram of $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb(Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. G (54-mol% and 45-mol% and one-mol%) and H (37-mol% and 62-mol% and one-mol%), I (20-mol% and 50-mol% and 30-mol%), It is within the limits of the hexagon GHIJKL bounded by J (25-mol% and 30-mol% and 45-mol%), K (40-mol% and 15-mol% and 45-mol%), and L (55-mol% and 25-mol% and 20-mol%) (the line top which connects G, H, I, J, K, and L each point is included).
- 25] Like the gestalt of operation of the 1st of this invention, as a raw material of a principal component and an accessory constituent, PbO , TiO_2 , ZrO_2 , MnCO_3 , Nb_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 , La_2O_3 , Bi_2O_3 , and ZnO , CuO and WO_3 are prepared so that it might become the presentation of each sample shown in a table 2, respectively. After that, it is manufactured by the same approach as the gestalt of operation of the 1st of this invention, and many properties were measured. The result at that time is shown in a table 2.
- 26]
- Table 2]

| 組 成 ^{*)} | | | | 特 性 ^{*)} | | | | 焼結体外観 ^{*)} |
|-------------------|----|----|---|-------------------|------------|-----|------|---------------------|
| e | f | g | h | T.S. | ϵ | Kp | Qm | |
| 59 | 40 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 900℃ | 370 | 14% | 980 | |
| 54 | 45 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 900℃ | 420 | 26% | 600 | |
| 44 | 55 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 890℃ | 980 | 50% | 550 | |
| 37 | 62 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 890℃ | 550 | 27% | 750 | |
| 34 | 65 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 880℃ | 400 | 18% | 890 | |
| 60 | 20 | 20 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 830℃ | 420 | 16% | 1630 | |
| 55 | 25 | 20 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 830℃ | 530 | 25% | 2100 | |
| 40 | 40 | 20 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 830℃ | 1020 | 55% | 1570 | |
| 25 | 55 | 20 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 820℃ | 470 | 28% | 3200 | |
| 20 | 60 | 20 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 820℃ | 380 | 25% | 4100 | |
| 55 | 15 | 30 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 820℃ | 560 | 24% | 1200 | |
| 45 | 25 | 30 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 820℃ | 710 | 29% | 1150 | |
| 30 | 40 | 30 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 820℃ | 1160 | 44% | 1780 | |
| 20 | 50 | 30 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 810℃ | 520 | 28% | 2430 | |
| 15 | 55 | 30 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 810℃ | 430 | 24% | 2610 | |
| 45 | 10 | 45 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 800℃ | 860 | 13% | 320 | |
| 40 | 15 | 45 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 800℃ | 880 | 25% | 500 | |
| 25 | 30 | 45 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 800℃ | 700 | 26% | 760 | |
| 15 | 40 | 45 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 790℃ | 640 | 15% | 950 | |
| 47 | 48 | 5 | 0 | 1170℃ | 1110 | 62% | 1660 | |
| 47 | 48 | 5 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 860℃ | 1200 | 60% | 1300 | |
| 47 | 48 | 5 | 2(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 840℃ | 1220 | 60% | 1250 | |
| 47 | 48 | 5 | 5(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 830℃ | 1230 | 59% | 1230 | |
| 47 | 48 | 5 | 8(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 800℃ | 1210 | 55% | 1100 | |
| 47 | 48 | 5 | 10(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 790℃ | 1190 | 47% | 970 | 組織不均一 |
| 47 | 48 | 5 | 1(40V ₂ O ₅ -60MoO ₃) | 850℃ | 1210 | 59% | 1270 | |
| 47 | 48 | 5 | 1(10La ₂ O ₃ -90MoO ₃) | 870℃ | 1270 | 58% | 1140 | |
| 47 | 48 | 5 | 1(20Bi ₂ O ₃ -80MoO ₃) | 840℃ | 1250 | 50% | 1090 | |
| 45 | 40 | 15 | 1(20ZnO-80MoO ₃) | 850℃ | 1080 | 54% | 1450 | |
| 45 | 40 | 15 | 2(30CuO-70MoO ₃) | 840℃ | 1130 | 52% | 1340 | |
| 45 | 40 | 15 | 2(42PbO-8WO ₃ -50MoO ₃) | 820℃ | 1150 | 51% | 1210 | |
| 45 | 40 | 15 | 2(35PbO-5La ₂ O ₃ -60MoO ₃) | 830℃ | 1200 | 50% | 1260 | |
| 45 | 40 | 15 | 5(28PbO-7CuO-65MoO ₃) | 810℃ | 1180 | 46% | 1290 | |
| 45 | 40 | 15 | 5(25Bi ₂ O ₃ -75MoO ₃) | 830℃ | 1150 | 45% | 1070 | |
| 45 | 40 | 15 | 10(20Bi ₂ O ₃ -80MoO ₃) | 780℃ | 1210 | 40% | 950 | 組織不均一 |

*のついたものは、本発明の請求範囲外。

e、f、gの単位はmol%、hの単位はwt%である。

また、hの()内は、副成分の組成を示している。

T.S.は焼結体密度が7.5g/cm³以上となるのに必要な最低の焼結温度。

空欄は、組織が均一で外観上良好なもの。

[27] About a piezoelectric-ceramics ingredient, like the gestalt of operation of the 1st of this invention as a reason which limits the presentation range, $\epsilon < 400$ of each sample, and $Kp < 25\%$, a property deteriorates, and in this invention, since it is lacking in practicability, the thing of $Qm < 500$ is excepted from this invention. Moreover, when the limitation of an accessory constituent exceeds the generic claim of this invention, it becomes uneven, and since it is not operable, an organization is excluded. Therefore, the piezoelectric-ceramics ingredient which can be calcinated at low temperature 1000 degrees C or less with a high property is obtained by considering as this presentation range.

[28] The presentation range can be determined by eliminating the sample applicable to such an unsuitable matter, and the sample in which the property deteriorated.

[29]

fect of the Invention] According to [as stated above] this invention, it is PbTiO_3 and PbZrO_3 as a principal component and an accessory constituent, $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, and Mox and MoO_3 (however, x). It can sinter at the low temperature 1000 degrees C or less which can avoid evaporation of PbO by using in the minimum dose range. V2 -- a kind is included at least among O_5 , La_2O_3 , Bi_2O_3 , and ZnO , CuO , PbO and WO_3 -- trying out -- And specific-inductive-capacity ϵ_{r} becomes possible [offering the piezo electric crystal ingredient h which 400 or more and an electromechanical coupling coefficient K_p have 25% or more, and a mechanical quality factor Q_m has 500 or more outstanding properties by energy saving and low cost]. Therefore, this invention is industrially useful.

translation done.]

NOTICES *

an Patent Office is not responsible for any
ages caused by the use of this translation.

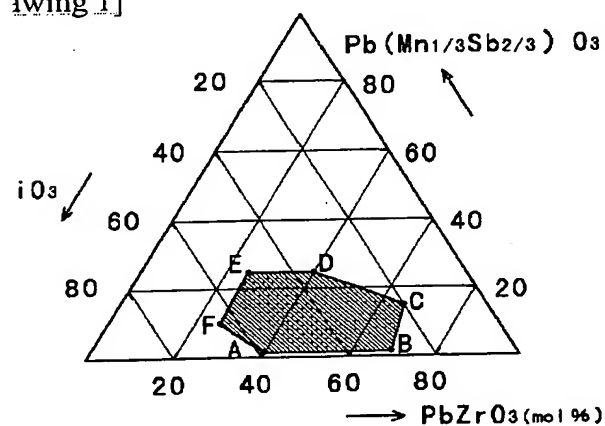
is document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

** shows the word which can not be translated.

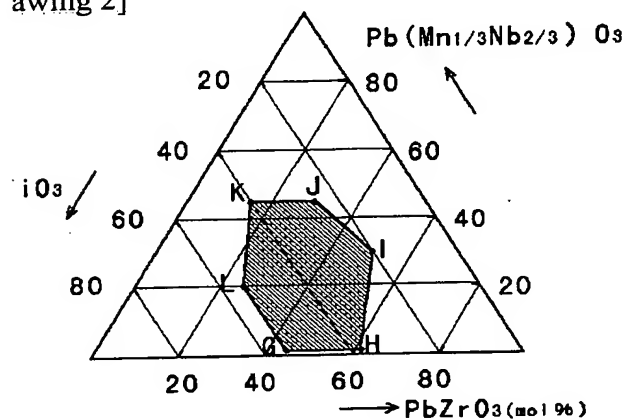
the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

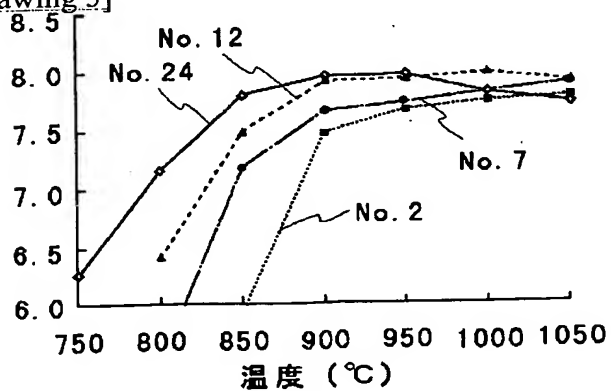
Drawing 1]



Drawing 2]



Drawing 3]



inslation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-58872

(P2001-58872A)

(43) 公開日 平成13年3月6日 (2001.3.6)

(51) IntCl.

識別記号

F I

テーム (参考)

C 0 4 B 35/49

C 0 4 B 35/49

K 4 G 0 3 1

H 0 1 L 41/187

H 0 1 L 41/18

1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-232290

(22) 出願日 平成11年8月19日 (1999.8.19)

(71) 出願人 000134257

株式会社トーキン

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(72) 発明者 佐藤 薫

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

株式会社トーキン内

Fターム (参考) 4G031 AA09 AA11 AA12 AA13 AA18

AA19 AA25 AA26 AA32 AA34

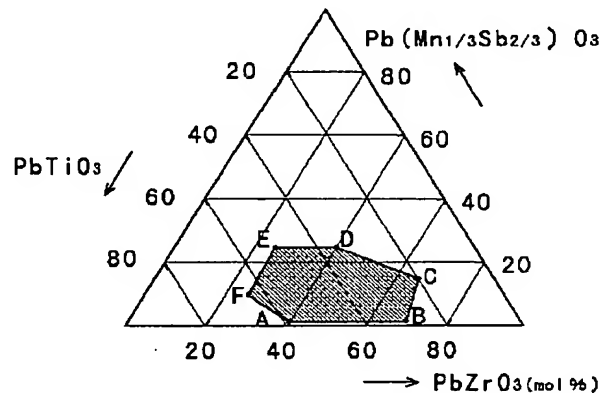
AA35 BA10

(54) 【発明の名称】 圧電磁器材料

(57) 【要約】

【課題】 PbO の蒸発を回避できる低温 (1000℃以下) で焼結可能であるとともに、製造コストを低減した圧電磁器材料を提供すること。

【解決手段】 $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ 、 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、あるいは、 $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ を主成分とする三元組成図上で、六角形 ABCDEF (あるいは、GHIJKL) で囲まれた範囲内と、副成分として、 MoO_3 と V_2O_5 等の酸化物を一定量添加した圧電磁器材料。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 PbTiO_3 、 PbZrO_3 、 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ を主成分とする酸化物圧電磁器材料であって、その組成が、 PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ の三成分系組成図上で、A (59mol%、40mol%、1mol%)、B (29mol%、70mol%、1mol%)、C (20mol%、65mol%、15mol%)、D (35mol%、40mol%、25mol%)、E (50mol%、25mol%、25mol%)、F (65mol%、25mol%、10mol%) で囲まれる六角形ABCDEFの範囲内 (A、B、C、D、E、F各点を結ぶ線上を含む) にあり、かつ、副成分として、M酸化物 (MO_x : V_2O_5 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 PbO 、 WO_3) のうち、少なくとも1種と MoO_3 とを含み、前記主成分重量に対して、合わせて10wt%未満 (0を含まず) 含有していることを特徴とする圧電磁器材料。

【請求項2】 PbTiO_3 、 PbZrO_3 、 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を主成分とする酸化物圧電磁器材料であって、その組成が、 PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ の三成分系組成図上で、G (54mol%、45mol%、1mol%)、H (37mol%、62mol%、1mol%)、I (20mol%、50mol%、30mol%)、J (25mol%、30mol%、45mol%)、K (40mol%、15mol%、45mol%)、L (55mol%、25mol%、20mol%) で囲まれる六角形GHIJKLの範囲内 (G、H、I、J、K、L各点を結ぶ線上を含む) にあり、かつ、副成分として、M酸化物 (MO_x : V_2O_5 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 PbO 、 WO_3) のうち、少なくとも1種と MoO_3 とを含み、前記主成分重量に対して、合わせて10wt%未満 (0を含まず) 含有していることを特徴とする圧電磁器材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、圧電磁器材料に関し、特に、各種超音波振動子、セラミックフィルタ、圧電発音体、圧電アクチュエータ等の圧電磁器製造物に利用される圧電磁器材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、圧電磁器材料としては、 PbTiO_3 や PbZrO_3 を主成分として含む圧電セラミックス (以下、PZT系圧電セラミックスと略す) が汎用的に用いられている。一般に、この種の圧電セラミックスでは、その製造に要する焼結温度が二成分系では約1260℃であり、さらに特性改善のために複合ペロブスカイト類を第三、第四成分として固溶させた多成分系PZT系圧電セラミックスでは、焼結温度が多少低い120

0℃近辺となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、PZT系圧電セラミックスの焼結課程において、主成分の一つであるPbOの蒸発が1000℃近辺から急激に増加することが知られている、従って、上記の温度領域では、多量のPbO蒸発が起こるという問題がある。PbOが蒸発すると、焼結体の組成ずれを引き起こし、特性のばらつきや劣化を招く上、蒸発した鉛成分は環境汚染の原因ともなる。

【0004】 そこで、PbOの蒸発を制御することは、PZT系圧電セラミックスの製造上、非常に重要となっており、このためには、焼結温度を1000℃以下にすることが望ましい。焼結温度の低下は、省エネルギーの点でも有益である上に、例えば、一体焼成で製造される積層型圧電素子の場合、焼結温度が低下できれば、内部電極の構成においてパラジウムを減らし、銀の比率を増大させることが可能であり、製造コスト面で有利となると期待される。このように、圧電磁器材料の焼結温度を低下させることは、製造コスト面で有利であるとともに、省エネルギーを具現化する点でも有益である。

【0005】 しかし、上述した従来のPZT系圧電セラミックスの場合には、次のような決点がある。即ち、一般に、焼結温度が通常1200℃以上であるため、PbOの蒸発を回避したり、あるいは製造コストを低減させることが困難となる問題がある。

【0006】 従って、本発明は、このような問題点を解決すべくなされたもので、その技術的課題は、PbOの蒸発を回避できる低温 (1000℃以下) で焼結可能であるとともに、製造コストを低減した圧電磁器材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 多成分のPZT系圧電セラミックスは、 PbTiO_3 - PbZrO_3 に複合ペロブスカイト類を一種もしくは複数種固溶させることにより、二成分系では得られなかった誘電特性、圧電特性の改善がなされて、実用に供されている。 PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 系圧電セラミックスおよび PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系圧電セラミックスは、 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ や $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を固溶させることで、数百から数千の機械的品質係数および高い誘電特性、圧電特性が得られている。

【0008】 即ち、本発明は、 PbTiO_3 、 PbZrO_3 、 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ を主成分とする酸化物圧電磁器材料であって、その組成が、 PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ の三成分系組成図上で、A (59mol%、40mol%、1mol%)、B (29mol%、70mol%

%、1mol%)、C(20mol%、65mol%、15mol%)、D(35mol%、40mol%、25mol%)、E(50mol%、25mol%、25mol%)、F(65mol%、25mol%、10mol%)で囲まれる六角形ABCDEFの範囲内(A、B、C、D、E、F各点を結ぶ線を含む)にあり、かつ、副成分として、M酸化物(MO_x : V_2O_5 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 PbO 、 WO_3)のうち、少なくとも1種と MoO_3 とを含み、前記主成分重量に対して、合わせて10wt%未満(0を含まず)含有している圧電磁器材料である。

【0009】また、本発明は、 $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ 、 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ を主成分とする酸化物圧電磁器材料であって、その組成が、 $PbTiO_3-PbZrO_3-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ の三成分系組成図上で、G(54mol%、45mol%、1mol%)、H(37mol%、62mol%、1mol%)、I(20mol%、50mol%、30mol%)、J(25mol%、30mol%、45mol%)、K(40mol%、15mol%、45mol%)、L(55mol%、25mol%、20mol%)で囲まれる六角形GHIJKLの範囲内(G、H、I、J、K、L各点を結ぶ線を含む)にあり、かつ、副成分として、M酸化物(MO_x : V_2O_5 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 PbO 、 WO_3)のうち、少なくとも1種と MoO_3 とを含み、前記主成分重量に対して、合わせて10wt%未満(0を含まず)含有している圧電磁器材料である。

【0010】本発明では、 $PbTiO_3-PbZrO_3-Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ 系あるいは $PbTiO_3-PbZrO_3-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 系に、副成分として、 V_2O_5 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 PbO 、 WO_3 のうち少なくとも一種と MoO_3 とを合わせて一定量添加することで、焼結温度を1000℃以下に低下することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0012】図1は、本発明の第1の実施の形態による組成範囲を示す図である。

【0013】主成分の組成範囲は、 $PbTiO_3-PbZrO_3-Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ の三成分系組成図上で表され、A(59mol%、40mol%、1mol%)、B(29mol%、70mol%、1mol%)、C(20mol%、65mol%、15mol%)、D(35mol%、40mol%、25mol%)、E(50mol%、25mol%、25mol%)、F(65mol%、25mol%、10mol%)で囲まれる六角形ABCDEFの範囲内(A、B、C、D、E、F各点を結ぶ線を含む)にある。

【0014】以下は、本発明の圧電磁器材料を、その製造過程を含めて具体的な例(比較例を含む)に基づいて説明する。

【0015】最初に、主成分および副成分の原料として、 PbO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $MnCO_3$ 、 Sb_2O_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 WO_3 を、それぞれ所定の組成となるように調製し、これらの原料粉をジルコニアボールとともにアクリルポット中に入れ、20時間湿式混合した。

【0016】次に、これらの混合粉を脱水乾燥後、アルミナろう鉢中で予焼を行ってから、各予焼粉をアクリルポット中ジルコニアボールにて15時間湿式粉碎した。

【0017】引き続き、脱水乾燥して得られた予焼粉砕粉にバインダを混合して加圧し、直径15mm、厚み3mmに成形した。この成形体を750℃～1050℃で2時間焼成し、各焼結体を1mmの厚さに加工した後、両面に銀ペーストを塗布して、450℃で焼き付けて電極を形成することにより試料とした。

【0018】このようにして得られた各試料を100℃、4kV/mm、15分で分極処理をし、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 K_p 、機械的品質係数 Q_m を測定した。測定結果は、各試料の組成とともに表1に示す。なお、表1において、T. S. は焼結温度で、焼結体密度 ρ が7.5g/cm³以上となるのに必要な最も低温で焼結可能な温度を示した。

【0019】

【表1】

| No. ¹⁾ | 組 成 ²⁾ | | | | 特 性 ³⁾ | | | | 焼結体外観 ⁴⁾ |
|-------------------|-------------------|----|----|---|-------------------|--------------|-----|------|---------------------|
| | a | b | c | d | T.S. | ϵ_r | Kp | Qm | |
| 1 * | 64 | 35 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 910℃ | 350 | 15% | 450 | |
| 2 | 59 | 40 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 900℃ | 430 | 25% | 510 | |
| 3 | 44 | 55 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 900℃ | 1080 | 49% | 500 | |
| 4 | 29 | 70 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 890℃ | 400 | 26% | 520 | |
| 5 * | 27 | 72 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 890℃ | 300 | 19% | 510 | |
| 6 * | 70 | 20 | 10 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 880℃ | 580 | 18% | 2210 | |
| 7 | 65 | 25 | 10 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 880℃ | 620 | 27% | 2470 | |
| 8 | 45 | 45 | 10 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 870℃ | 1110 | 51% | 1100 | |
| 9 | 30 | 60 | 10 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 870℃ | 410 | 26% | 3500 | |
| 10 * | 20 | 70 | 10 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 870℃ | 330 | 16% | 4750 | |
| 11 * | 60 | 25 | 15 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 860℃ | 700 | 24% | 1060 | |
| 12 | 55 | 30 | 15 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 850℃ | 750 | 28% | 1110 | |
| 13 | 35 | 50 | 15 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 840℃ | 1150 | 47% | 1950 | |
| 14 | 20 | 65 | 15 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 840℃ | 410 | 26% | 3920 | |
| 15 * | 17 | 68 | 15 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 840℃ | 390 | 25% | 4140 | |
| 16 * | 53 | 22 | 25 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 810℃ | 980 | 21% | 360 | |
| 17 | 50 | 25 | 25 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 810℃ | 1090 | 28% | 510 | |
| 18 | 35 | 40 | 25 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 810℃ | 870 | 27% | 630 | |
| 19 * | 32 | 43 | 25 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 800℃ | 750 | 24% | 1070 | |
| 20 * | 51 | 45 | 4 | 0 | 1180℃ | 1220 | 59% | 1750 | |
| 21 | 51 | 45 | 4 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 880℃ | 1250 | 58% | 1400 | |
| 22 | 51 | 45 | 4 | 2(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 860℃ | 1290 | 57% | 1260 | |
| 23 | 51 | 45 | 4 | 5(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 850℃ | 1330 | 57% | 1140 | |
| 24 | 51 | 45 | 4 | 8(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 830℃ | 1180 | 55% | 990 | |
| 25 * | 51 | 45 | 4 | 10(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 820℃ | 1020 | 49% | 800 | 組織不均一 |
| 26 | 51 | 45 | 4 | 1(40V ₂ O ₅ -60MoO ₃) | 870℃ | 1310 | 57% | 1270 | |
| 27 | 51 | 45 | 4 | 1(10La ₂ O ₃ -90MoO ₃) | 890℃ | 1270 | 58% | 1120 | |
| 28 | 51 | 45 | 4 | 1(20Bi ₂ O ₃ -80MoO ₃) | 860℃ | 1300 | 55% | 1060 | |
| 29 | 50 | 40 | 10 | 1(20ZnO-80MoO ₃) | 870℃ | 940 | 41% | 1860 | |
| 30 | 50 | 40 | 10 | 2(30CuO-70MoO ₃) | 860℃ | 950 | 40% | 1690 | |
| 31 | 50 | 40 | 10 | 2(42PbO-8WO ₃ -50MoO ₃) | 850℃ | 910 | 43% | 1740 | |
| 32 | 50 | 40 | 10 | 2(35PbO-5La ₂ O ₃ -60MoO ₃) | 840℃ | 940 | 42% | 1630 | |
| 33 | 50 | 40 | 10 | 5(28PbO-7CuO-65MoO ₃) | 830℃ | 990 | 40% | 1550 | |
| 34 | 50 | 40 | 10 | 5(25Bi ₂ O ₃ -75MoO ₃) | 840℃ | 1000 | 39% | 1410 | |
| 35 * | 50 | 40 | 10 | 10(20Bi ₂ O ₃ -80MoO ₃) | 800℃ | 910 | 31% | 940 | 組織不均一 |

1) *のついたものは、本発明の請求範囲外。

2) a、b、cの単位はmol%、dの単位はwt%である。

また、dの()内は、副成分の組成をmol比で示している。

3) T.S.は焼結体密度が7.5g/cm³以上となるのに必要な最低の焼結温度。

4) 空欄は、組織が均一で外観上良好なもの。

【0020】本発明において、圧電磁器材料に関して、その組成範囲を限定する理由として、各試料のうちの $\epsilon_r < 400$ 、 $Kp < 25\%$ 、 $Qm < 500$ のものは、特性が劣化して実用性に乏しいため、本発明からは除外される。また、副成分の添加量が本発明の請求範囲を超えた場合、組織が不均一となり、好ましくないため除外される。

【0021】このような不適事項に該当する試料と特性が劣化した試料とを排除することにより、組成範囲を決定することができる。

【0022】図3に、代表的な試料の焼結温度と焼結体密度の関係について例を示す。1000℃以下でも十分な焼結体密度が得られた。

【0023】図2は、本発明の第2の実施の形態による組成範囲を示す図である。

【0024】主成分の組成範囲は、 $PbTiO_3 - PbZrO_3 - Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ の三成分系組成図上で表され、G(54mol%、45mol%、1mol%)、H(37mol%、62mol%、1mol%)、I(20mol%、50mol%、30

mol%)、J (25mol%、30mol%、45mol%)、K (40mol%、15mol%、45mol%)、L (55mol%、25mol%、20mol%) で囲まれる六角形GHIJKLの範囲内 (G, H, I, J, K, L各点を結ぶ線上を含む) にある。

【0025】本発明の第1の実施の形態と同様に、主成分および副成分の原料として、 PbO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $MnCO_3$ 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 V_2O_5 、

La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 WO_3 を、それぞれ表2に示す各試料の組成となるように調製した。その後は、本発明の第1の実施の形態と同様な方法で製造し、諸特性を測定した。その時の結果を表2に示す。

【0026】

【表2】

| No. ¹⁾ | 組 成 ²⁾ | | | | 特 性 ³⁾ | | | | 焼結体外観 ⁴⁾ |
|-------------------|-------------------|----|----|---|-------------------|--------------|-----|------|---------------------|
| | e | f | g | h | T.S | ϵ_r | Kp | Qm | |
| 36* | 59 | 40 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 900℃ | 370 | 14% | 980 | |
| 37 | 54 | 45 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 900℃ | 420 | 26% | 600 | |
| 38 | 44 | 55 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 890℃ | 980 | 50% | 550 | |
| 39 | 37 | 62 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 890℃ | 550 | 27% | 750 | |
| 40* | 34 | 65 | 1 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 880℃ | 400 | 18% | 890 | |
| 41* | 60 | 20 | 20 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 830℃ | 420 | 16% | 1630 | |
| 42 | 55 | 25 | 20 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 830℃ | 530 | 25% | 2100 | |
| 43 | 40 | 40 | 20 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 830℃ | 1020 | 55% | 1570 | |
| 44 | 25 | 55 | 20 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 820℃ | 470 | 28% | 3200 | |
| 45* | 20 | 60 | 20 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 820℃ | 380 | 25% | 4100 | |
| 46* | 55 | 15 | 30 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 820℃ | 560 | 24% | 1200 | |
| 47 | 45 | 25 | 30 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 820℃ | 710 | 29% | 1150 | |
| 48 | 30 | 40 | 30 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 820℃ | 1160 | 44% | 1780 | |
| 49 | 20 | 50 | 30 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 810℃ | 520 | 28% | 2430 | |
| 50* | 15 | 55 | 30 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 810℃ | 430 | 24% | 2610 | |
| 51* | 45 | 10 | 45 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 800℃ | 860 | 13% | 320 | |
| 52 | 40 | 15 | 45 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 800℃ | 880 | 25% | 500 | |
| 53 | 25 | 30 | 45 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 800℃ | 700 | 26% | 760 | |
| 54* | 15 | 40 | 45 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 790℃ | 640 | 15% | 950 | |
| 55* | 47 | 48 | 5 | 0 | 1170℃ | 1110 | 62% | 1660 | |
| 56 | 47 | 48 | 5 | 1(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 860℃ | 1200 | 60% | 1300 | |
| 57 | 47 | 48 | 5 | 2(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 840℃ | 1220 | 60% | 1250 | |
| 58 | 47 | 48 | 5 | 5(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 830℃ | 1230 | 59% | 1230 | |
| 59 | 47 | 48 | 5 | 8(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 800℃ | 1210 | 55% | 1100 | |
| 60* | 47 | 48 | 5 | 10(60V ₂ O ₅ -40MoO ₃) | 790℃ | 1190 | 47% | 970 | 組織不均一 |
| 61 | 47 | 48 | 5 | 1(40V ₂ O ₅ -60MoO ₃) | 850℃ | 1210 | 59% | 1270 | |
| 62 | 47 | 48 | 5 | 1(10La ₂ O ₃ -90MoO ₃) | 870℃ | 1270 | 58% | 1140 | |
| 63 | 47 | 48 | 5 | 1(20Bi ₂ O ₃ -80MoO ₃) | 840℃ | 1250 | 50% | 1090 | |
| 64 | 45 | 40 | 15 | 1(20ZnO-80MoO ₃) | 850℃ | 1080 | 54% | 1450 | |
| 65 | 45 | 40 | 15 | 2(30CuO-70MoO ₃) | 840℃ | 1130 | 52% | 1340 | |
| 66 | 45 | 40 | 15 | 2(42PbO-8WO ₃ -50MoO ₃) | 820℃ | 1150 | 51% | 1210 | |
| 67 | 45 | 40 | 15 | 2(35PbO-5La ₂ O ₃ -60MoO ₃) | 830℃ | 1200 | 50% | 1260 | |
| 68 | 45 | 40 | 15 | 5(28PbO-7CuO-65MoO ₃) | 810℃ | 1180 | 46% | 1290 | |
| 69 | 45 | 40 | 15 | 5(25Bi ₂ O ₃ -75MoO ₃) | 830℃ | 1150 | 45% | 1070 | |
| 70* | 45 | 40 | 15 | 10(20Bi ₂ O ₃ -80MoO ₃) | 780℃ | 1210 | 40% | 950 | 組織不均一 |

1) *のついたものは、本発明の請求範囲外。

2) e、f、gの単位はmol%、hの単位はwt%である。

また、hの()内は、副成分の組成を示している。

3) T.S.は焼結体密度が7.5g/cm³以上となるのに必要な最低の焼結温度。

4) 空欄は、組織が均一で外観上良好なもの。

【0027】本発明において、圧電磁器材料に関して、

その組成範囲を限定する理由として、本発明の第1の実

施の形態と同様に、各試料のうちの $\epsilon_r < 400$ 、Kp

$< 25\%$ 、Qm < 500 のものは、特性が劣化して実用

性に乏しいため、本発明からは除外される。また、副成分の添加量が本発明の請求範囲を超えた場合、組織が不均一となり、好ましくないため除外される。よって、この組成範囲とすることで、高特性で、1000℃以下の低温で焼成可能な圧電磁器材料が得られる。

【0028】このような不適事項に該当する試料と特性が劣化した試料とを排除することにより、組成範囲を決定することができる。

【0029】

【発明の効果】以上に述べたとおり、本発明によれば、主成分および副成分としての $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ 、 $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 Mo_x 、 MoO_3 （ただし Mo_x は、 V_2O_5 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 PbO 、 WO_3 のうち少なくとも一種を含むこととする）を適量範囲で用いることにより、 PbO の蒸

発を回避できる1000℃以下の低温で焼結可能で、しかも比誘電率 ϵ_r が400以上、電気機械結合係数 K_p が25%以上、機械的品質係数 Q_m が500以上の優れた特性を有する圧電体材料を省エネルギー、低コストで提供することが可能となる。従って、本発明は、工業的に有益である。

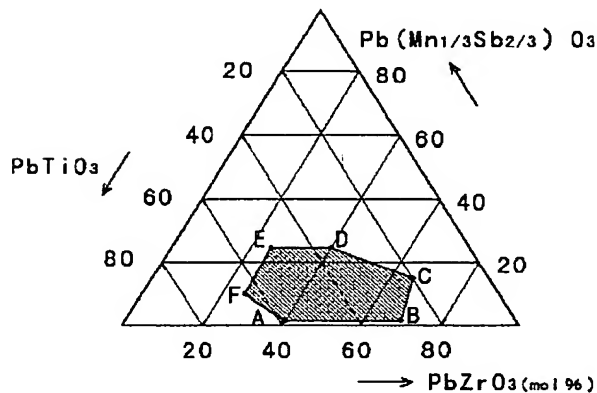
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態による $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ 、 $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ の三元組成図。

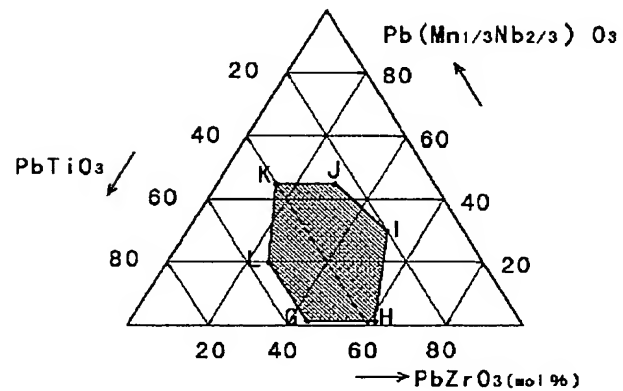
【図2】本発明の第2の実施の形態による $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ 、 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ の三元組成図。

【図3】本発明の第1の実施の形態による各試料のうちの代表的なものに関する焼結温度に対する焼結体密度の関係を示す図。

【図1】



【図2】



【図3】

